ÜBER
DERIVATE DES PHENOXAZINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER

RUPRECHT-KARL-UNIVERSITÄT

ZU

HEIDELBERG

VORGELEGT VON

ADOLF SAAGER

AUS

STUTTGART.

STUTTGART.
DRUCK VON A. BONZ' ERBEN.
1902.

MEINER LIEBEN MUTTER

UND DEM

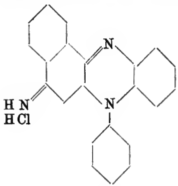
ANDENKEN MEINES VATERS

IN VEREHRUNG UND DANKBARKEIT.

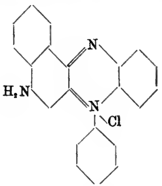
Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Dr. F. Kehrmann im chemischen Laboratorium der Universität Genf ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Dr. F. Kehrmann, für das Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegenbrachte, sowie für die ausserordentlich liebenswürdige Unterstützung durch Rat und Tat, die er mir dabei unausgesetzt zu teil werden liess, meinen aufrichtigen, bleibenden Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Im Jahre 1896 veröffentlichte Kehrmann[1]) eine Reihe von Beobachtungen, die in dem Streit um die para- (I) oder orthochinoïde Formel des Rosindulins (II) z. B.



I

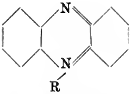


II

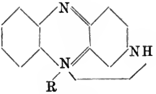
zu gunsten der orthochinoïden Formel den Ausschlag gaben: die Bildung von Acetylderivaten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrit und die Analogie derselben mit den nicht amidierten Azoniumsalzen, die ja nur orthochinoïde Stellung haben konnten, sprachen neben anderen Gründen stark dafür; den überzeugendsten Beweis aber lieferte die Diazotierbarkeit der Rosindulinsalze sowohl, als die Darstellung des Phenylphenazoniumnitrats.

Dadurch waren die Induline und Safranine als Substanzen einer Körperklasse, als Amino- und Oxysubstitutionsprodukte der Azoniumbasen charakterisiert:[2])

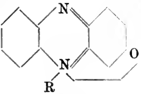
[1]) Ber. 29, 2319. [2]) Annalen 290, 247.



Azoniumbase

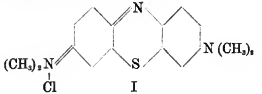


Indulin

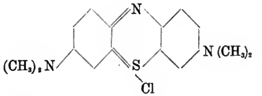


Indon

Diese von da an allgemein angenommene Erkenntnis führte aber zu weiteren Folgen: schon im folgenden Jahre machte Kehrmann[1]) auf die weitgehenden Analogieen zwischen diesen Körpern, die er unter dem Namen Azoniumfarbstoffe zusammenfasste, mit den Thiazinfarbstoffen aufmerksam und erklärte dies dadurch, „dass die Thiazinfarbstoffe in einer den Azoniumverbindungen entsprechenden Form existieren können", wo vierwertiger Schwefel den fünfwertigen Azoniumstickstoff vertrete; so z. B. gab er dem Methylenblauchlorid, dem man bisher die Formel I zugeschrieben hatte, die Formel II:



I



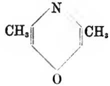
II

[1]) B. 30, 1571.

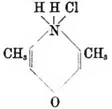
Diese Auffassung erhielt übrigens eine weitere Bestätigung durch die Darstellung verschiedener einfacher Thiazoniumsalze durch Kehrmann und Vesely[1]), die nur orthochinoïde Bindung haben konnten.

Auch dabei blieb es nicht: es musste zu einem Widerspruch zwischen den in weitgehendster Analogie zu einander stehenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe einerseits und andererseits der parachinoïden Formel der ersteren und der orthochinoïden Formel der letzteren führen. Wollte man die Formel der Oxazinfarbstoffe analog der der Rosindulinsalze und Thiazine orthochinoïd schreiben, so führte dies zur Annahme von vierwertigem und zugleich basischen Sauerstoff.

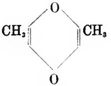
Diesen letzten Schritt tat Kehrmann[2]) im Jahre 1900, nachdem Collie und Tickle auf einem anderen Gebiet zu dieser Annahme gezwungen worden waren, indem sie nämlich, anolag den Salzen des Dimethylpyridons (Ia und Ib), solche des Dimethylpyrons (IIa und IIb) entdeckt hatten.



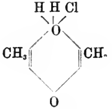
Ia



Ib



IIa



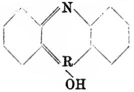
IIb

Infolge dieser Erweiterung und Übertragung der Theorie der englischen Forscher auf dieses Gebiet war nunmehr so-

[1]) B. 34, 4170. [2]) B. 32, 2601.

wohl den experimentellen Ergebnissen Genüge geleistet, als auch für die drei Klassen der Rosindulin-, Thiazin- und Oxazinkörper eine einheitliche Formel erbracht, die experimentell durch eine Reihe von Arbeiten, besonders von Kehrmann, nur bestätigt wurde.

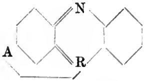
Die allgemeine Formel der Base dieser Farbstoffe im einfachsten Fall, d. h. des Phenazonium-, Azthionium- und Azoxoniumhydroxyds, die vermöge ihrer orthochinoïden Bindung und ihrer basischen Eigenschaften Farbstoffcharakter hat, ist demnach folgende:



, wo $R = NR_1$, S oder O,
$R_1 = C_6H_5$, CH_3 etc., ist.

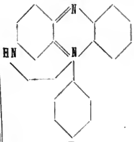
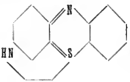
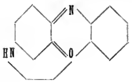
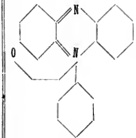
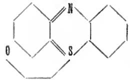
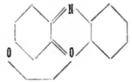
Diese Basen werden durch den Eintritt einer oder mehrerer Amino- oder Hydroxylgruppen in ihren färbenden Eigenschaften wesentlich verstärkt.

Die Basen der einfach amidierten oder hydroxylierten Farbstoffe vermögen eine Anhydritform zu bilden (die am schwächsten basischen, z. B. VI in der Tabelle unten, existieren nur in dieser), die früher als Grundkörper der sechs Klassen angesehen wurden, in welche man diese Farbstoffe einteilte, und deren allgemeine Formel die folgende ist:



, wo A = NH oder O ist.

Man erhält demnach folgende Tabelle:

R=	N . C_6H_5	S	O
A=NH	 I	 II	 III
A=O	 IV	 V	 VI

Hiervon leitete man z. B. folgende Farbstoffe ab:

I. Safranine, Aposafranine, Rosinduline.
II. Lauthsches Violett, Methylenblau.
III. Capri-, Meldola-, Nilblau.
IV. Safranone, Rosindone.
V. Thionol, Gallothionin.
VI. Resorufin, Gallocyanin.

Diese Einteilung, die auf der unrichtigen Anschauung beruhte, dass die Amido- oder Hydroxylgruppe notwendig für den Farbstoffcharakter sei, ist jetzt nicht mehr haltbar, da die nichtsubstituierten Salze selbst schon Farbstoffe sind. Die genannte Anhydritisierung findet nur bei den schwach basischen Monoderivaten statt; das Aposafranin (I), das

stärker basisch ist, ist schon in der Anhydrit- und Hydratform bekannt; die höher substituierten und somit noch stärker basischen Derivate vermögen kein Anhydrit mehr zu bilden.

Zweck dieser Arbeit war es nun

I. die noch fehlenden „Typen", d. h. einfachsten Derivate des Phenylphenazonium-, Phenazthionium- und Phenazoxoniumhydroxyds zu ergänzen;

II. die Nitrierung des Phenoxazins zu studieren, wodurch man zu den einfachsten Phenoxazinfarbstoffen gelangen musste, die z. B. in der Schwefelreihe dem Lauthschen Violett u. s. f. entsprechen.

Beide Teile der Arbeit mussten von neuem die Ähnlichkeit der drei Körperklassen unter einander darlegen.

Die Resultate der hierzu angestellten Versuche seien hier kurz zusammengestellt.

I.

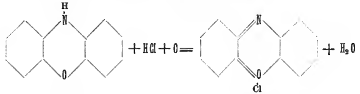
Darstellung der noch fehlenden „Typen".

Von den sechs obengenannten Basenanhydriten der Monosubstitutionsprodukte waren die Körper V und VI noch nicht beschrieben.

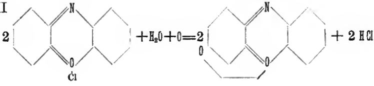
Die Darstellung des ersteren, des Phenazoxons, gelang durch Oxydation des Phenoxazins mittels Eisenchlorid in sehr verdünnter essigsaurer Lösung.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:

I

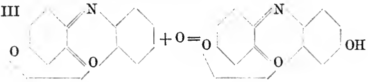


II



Die grossen Ähnlichkeiten der Eigenschaften dieses Körpers mit denen des Aposafranons und des weiter unten beschriebenen Phenazothions (die im praktischen Teil zusammengestellt sind) sowohl, als der Umstand, dass das Phenazoxon bei weiterer Oxydation in Resorufin übergeht (III), stellen seine Konstitution ausser Zweifel.

III



Nun hatte Herr Dr. Kehrmann schon früher durch Oxydation des Thiodiphenylamins unter ähnlichen Bedingungen einen Körper erhalten, dessen Konstitution als Phenazothion er durch seine Darstellung aus Monoaminothiodiphenylamin bewiesen hatte und von dem er mir eine aus Alkohol umkrystallisierte Probe gütigst zur Verfügung stellte.

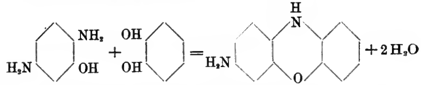
Die Resultate der Analysen, sowie seine Eigenschaften, die im experimentellen Teil beschrieben und mit denen des Phenazoxons und der Vollständigkeit halber des Aposafranons zusammengestellt sind, stimmen mit den Schlüssen, die sich aus der Darstellung ziehen lassen, völlig überein,

Allerdings hatte Bernthsen[1]) schon längst einen Körper beschrieben, den er „Oxythiodiphenylimid" genannt hatte, und der nach den heutigen Anschauungen das Phenazothion selbst sein sollte. Da derselbe aber in seinen Eigenschaften sehr von seinen beiden Analogen abweicht, so z. B. nur schlecht krystallisiert und keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt, ist der Schluss wohl berechtigt, dass Bernthsen einen Körper von anderer Konstitution in den Händen hatte, und dass das beschriebene Kehrmannsche Produkt das Phenazothion vorstellt.

Das Monoamidophenazoxoniumanhydrit (III) endlich sollte durch Oxydation des Monoamidophenoxazins entstehen,

[1]) Ann. 230, 73.

wozu man vor allem, analog der Bildung des Phenoxazins selbst, durch Kondensation von Diamidophenol 1, 2, 4 mit Brenzkatechin gelangen sollte:



Die hierzu vorgenommenen Versuche, die im experimentellen Teil kurz berührt sind, führten zu keinem Ergebnis, da, sobald die Reaktion eintritt, dieselbe weitergeht und zur Verschmierung führt.

Eine andere Darstellungsmethode würde über das Mononitrophenoxazin oder den Monoamidophenazoxoniumfarbstoff führen; da aber ersterer bei der Nitrierung des Phenoxazins nicht erhalten wurde, letzterer wegen Mangel an Material nicht dargestellt werden konnte (s. u.), musste darauf verzichtet werden.

Gelegentlich der Darstellung des Phenazoxons wurde das blaue Chinhydron des Resorufins[1]) als Nebenprodukt erhalten; das bei der Darstellung des Phenazothions von Kehrmann erhaltene grüne Nebenprodukt ist jedoch nicht, wie sich aus Analogie erwarten liesse, ein Chinhydron des entsprechenden Körpers in der Schwefelreihe, des Thionols.

Hierbei zeigte sich auch, dass das Resorufin beim schwachen Erwärmen mit Kalilauge leicht und quantitativ in Resazurin übergeht, nebenbei bemerkt, eine sehr charakteristische Reaktion für das Resorufin.

II.

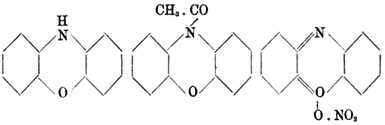
Nitrierung des Phenoxazins und Derivate.

Über die Nitrierung des Phenoxazins liegt nur eine kurze Notiz von seinem Entdecker, Bernthsen[2]), vor, wo-

[1]) Ann. 162, 273; B. 22, 3033. [2]) B. 20, 943.

nach es durch starke Salpetersäure leicht nitriert werde, und der so entstehende Nitrokörper bei der Reduktion und darauffolgenden Oxydation durch Eisenchlorid einen rotvioletten Farbstoff liefere, eine Reaktion, die aufs Vollkommenste der Bildung des Thionins aus Thiodiphenylamin entspreche.

Durch eine Reihe von Vorversuchen, das Phenoxazin selbst unter verschiedenen Bedingungen direkt zu nitrieren, wurde festgestellt, dass zwar Nitrokörper entstehen, dass aber hierbei, trotz aller Vorsichtsmassregeln, ein Teil verschmiert wird. Dies rührt offenbar von der oxydierenden Wirkung der Salpetersäure her, wie denn auch beim Eingiessen des Gemisches von Salpetersäure und Eisessig in die gekühlte essigsaure Phenoxazinlösung vorübergehend ein Niederschlag entsteht, der wohl aus nichts anderem als Phenoxazoniumnitrat (III), besteht.



I II III

Im Phenoxazin selbst (I) kann der Imidwasserstoff wegoxydiert, und der Sauerstoff dadurch vierwertig und basisch werden (III). Acetyliert man jedoch das Phenoxazin (II), so ist die Acetylgruppe nicht mehr angreifbar, und ein Vierwertigwerden des Sauerstoffs, somit eine Oxydation des Moleküls an dieser Stelle unmöglich: bei der Nitrierung des Acetylphenoxazins blieb auch die Flüssigkeit klar, und nach zweitägigem Stehen war der grösste Teil der entstehenden Nitrokörper auskrystallisiert; der noch in Lösung befindliche Rest wurde vollends durch Wasser gefällt.

Diese Produkte erwiesen sich als ein Gemisch von Acetyldinitrophenoxazin und Tetranitrophenoxazin, welches

durch direktes Umkrystallisieren aus Benzol, oder auch durch Verseifen und nachheriges Umkrystallisieren aus Eisessig sich trennen lässt.

Demnach ist das Phenoxazin viel leichter nitrierbar, als das Thiodiphenylamin, von dem Bernthsen nur zwei Dinitro- und ein Mononitroderivat erhielt, trotzdem er im Verhältnis grössere Mengen Salpetersäure anwandte.

Beide Nitrokörper bilden Natriumsalze, ein Beispiel mehr, wie der Imidwasserstoff durch den Eintritt negativer Gruppen ins Molekül die Fähigkeit erlangt, sich leicht gegen Metalle umzusetzen. Der Tetranitrokörper bildet, wie sich erwarten lässt, beständigere Salze, als der Dinitrokörper, da durch den Eintritt zweier weiterer negativer Gruppen die Imidgruppe gewissermassen einen noch stärker sauren Charakter erhält, während umgekehrt die Fähigkeit, Acetylderivate zu bilden, abnimmt, so dass vom Tetranitroprodukt, wenn überhaupt ein Acetylprodukt bestehen kann, dasselbe nicht gefasst werden konnte.

Diese zwei Nitrokörper werden, und zwar der höher nitrierte leichter, als der niedriger nitrierte, durch Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure in Amidokörper übergeführt, die durch Oxydation in die zwei entsprechenden Phenazoxoniumsalze, die als solche Farbstoffe sind, übergehen: und zwar der Tetramidokörper leichter, als der andere, wie auch der von ihm sich ableitende Farbstoff der beständigere ist. Die Vermehrung der diesesmal positiven Gruppen bewirkt eine stärkere Affinität des vierwertigen Sauerstoffs zum Säurerest, wodurch gleichsam seine Basicität gesteigert wird. Derselbe Grund macht übrigens umgekehrt die Unbeständigkeit des nicht amidierten Farbstoffs, (wie er z. B. als Nitrat bei der Phenazoxondarstellung auftrat), verständlich.

Die Farbe der zwei Farbstoffe ist violett; bemerkenswert ist, dass der Diamidofarbstoff fluoresciert, ein Analogon zu den vielen Beispielen, wo Diderivate ähnlich konstituierter Körper und zwar mit beiden Substituenten in Parastellung zum Bindestickstoff, sehr stark fluorescieren. Auch der

nicht fluorescierende Tetramidofarbstoff lässt sich durch das geeignete Verhältnis von Säure und Wasser zum Fluorescieren bringen; er ist dann offenbar als zweisäuriges Salz in Lösung, wo die beiden Amidogruppen in p-Stellung zum Sauerstoff durch Neutralisation der beiden anderen gewissermassen wirksam gemacht sind.

Für die

Konstitution des Dinitroproduktes und seiner Derivate

hat man folgende Anhaltspunkte:

1. Die angeführte Fluorescenz und die grosse Ähnlichkeit des Farbstoffs mit dem 3,6-Diamidoazthioniumchlorid (Thionin oder Lauthsches Violett).

2. Bei der Nitrierung entsteht zunächst das Acetyldinitrophenoxazin, d. h. die Acetylgruppe bleibt während der Nitrierung intakt. Das Acetylphenoxazin hat einen vollständig symmetrischen Bau. Es wäre nun nicht einzusehen, warum bei der Nitrierung die zwei gleichmässig belasteten Molekülhälften ungleichmässig angegriffen werden sollten. Da nun die p-Stellen zum Bindestickstoff, wie aus vielen Beispielen in analogen Fällen hervorgeht, die am leichtesten angreifbaren sind, ist die Wahrscheinlichkeit für ein 3,6-Dinitroprodukt am grössten (Formel s. u.).

3. Durch Diazotierung wird, wie es scheint, analog wie beim Thionin und Aposafranin, zunächst eine Amidogruppe diazotiert; beim Verkochen mit Alkohol erhält man einen rotgelben, schwach fluorescierenden Farbstoff, der seinen Eigenschaften nach durchaus dem Monoamidothiazinfarbstoff, sowie dem Aposafranin entspricht, demnach wohl den Monoamidofarbstoff vorstellt.

Da, wie unten erwähnt ist, sowohl aus diesem Dinitrokörper, als auch aus dem Dinitrophenoxazin 1, 3, dessen Konstitution durch seine Synthese bewiesen ist, dasselbe Tetranitrophenoxazin durch weiteres Nitrieren erhalten wird, ist die Stellung einer Nitrogruppe in p-Stellung zum Bindestickstoff festgelegt; einen direkten Beweis für die symmetrische 3,6-Stellung würde die Überführung des Farbstoffs

in Resorufin oder Resorufamin durch Erhitzen mit Säure oder Lauge, oder durch Diazotieren und Verkochen mit Alkohol bilden, was wohl der Fall zu sein schien, aber infolge der in beiden Fällen leicht eintretenden Verschmierung nicht mit aller Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Für die

Struktur des Tetranitrokörpers

hat man folgende Tatsachen:

1. Er entsteht durch weitere Nitrierung des Dinitrokörpers, für den oben die Stellung 3, 6 bewiesen wurde.

2. Ebenso erhält man ihn durch weiteres Nitrieren des Dinitrophenoxazins 1, 3.

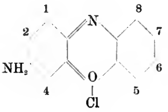
Somit sind die Stellen 1, 3, 6 besetzt; die Stellung der vierten Nitrogruppe hätte nur durch Synthese bewiesen werden können; da aber die hierzu nötigen Stoffe (Oxy 1 = amido 2 = dinitro 3, 5 = benzol, bezw. Dioxy 1, 2 = dinitro 3, 5 = benzol) noch nicht bekannt sind, musste darauf verzichtet werden. Da jedoch die Wahrscheinlichkeit für die Stellung der vierten Nitrogruppe in 8 die weitaus grösste ist, hat der Körper (und seine Derivate) wohl die Struktur 1, 3, 6, 8 (s. u.).

Bei der Darstellung des Tetranitrophenoxazins aus dem 1, 3 = Dinitrophenoxazin liess sich das intermediär entstehende Trinitrophenoxazin fassen, das, analog wie die anderen behandelt, einen ebenfalls violetten Farbstoff liefert.

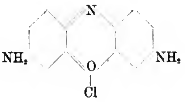
Das Trinitroprodukt kann nun die Konstitution 1, 3, 8 oder auch 1, 3, 6 besitzen. Da es nun gelang, durch Diazotierung einer Amidogruppe und Verkochen der Lösung mit Alkohol den 3, 6-Diamidofarbstoff zu erhalten, ist die 8-Stelle ausgeschlossen. Somit besitzen der Trinitrokörper und seine Derivate die Konstitution 1, 3, 6.

Der Nitrokörper wie der zugehörige Farbstoff zeigen grosse Ähnlichkeit mit den entsprechenden vierfach substituierten Phenoxazinderivaten; der Eintritt einer vierten Nitro- bezw. Amidogruppe in die Stellung 8 scheint demgemäss die Eigenschaften nicht wesentlich zu beeinflussen.

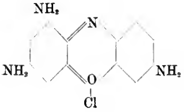
Es wurden somit vier Nitrierungsstufen des Phenoxazins nachgewiesen, wovon drei (II—IV) nebst den dazu gehörigen Farbstoffen näher untersucht wurden (s. experimentellen Teil). Die Formeln der letzteren z. B. sind folgende:



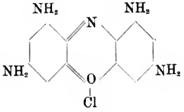
I



II



III



IV

Experimenteller Teil.

Das für diese Arbeit verwendete Phenoxazin wurde nach einer noch nicht veröffentlichten Ausarbeitung der alten Methode durch Kehrmann und Stampa hergestellt, wonach gleiche Moleküle gereinigten Brenzkatechins und o-Aminophenols in Portionen von ca. 8 g in mit Kohlensäure gefüllten Bombenröhren ungefähr 40 Stunden auf 250—260° erhitzt werden. Bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien ist nach dem Erkalten der Röhreninhalt krystallinisch erstarrt, und es hat sich Wasser abgespalten; man löst in möglichst wenig Alkohol und reinigt durch partielles Ausfällen mittels verdünnter Salzsäure von den schmierigen Nebenprodukten, die so lange in Alkohol gelöst und ihrerseits gefällt werden, bis die Verunreinigungen ein festes Harz bilden.

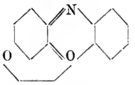
Beim Verdünnen der von den Nebenprodukten durch Filtrieren oder Dekantieren befreiten salzsauren alkoholischen Lösungen mit Wasser fällt jedoch erst ein Teil des Phenoxazins aus: die Hauptmenge scheidet sich bei längerem Stehen der Laugen an der Luft (in grossen Porzellanschalen), und zwar in ziemlich reinem Zustand, aus.

Da beim Destillieren des Phenoxazins ein Teil verkohlt, empfiehlt es sich, dasselbe durch Umkrystallisieren aus Benzol und Waschen mit gekühltem Benzol zu reinigen; man erhält es aus der blau fluorescierenden Lösung in rein weissen Krystallen, die übrigens nicht, wie Bernthsen angibt, bei 148°, sondern bei 155—156° schmelzen. Die nicht mehr krystallisierenden schmierigen Benzollaugen

wurden nach Verjagen des Benzols direkt, wie unten beschrieben werden wird, acetyliert.

Die grünschwarzen, in Benzol unlöslichen Rückstände lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe und fallen beim Verdünnen wieder unverändert aus. Da eine Probe, in heissem Alkohol gelöst, auch nach vier Wochen keine Neigung zu krystallisieren zeigte, ferner ein Versuch, das Produkt mittels Pikrinsäure als Pikrat zu fällen, fehlschlug, wurde dasselbe nicht weiter untersucht.

Phenazoxon.



Vorversuche ergaben, dass die Oxydation des Phenoxazins in verdünnter essigsaurer Lösung mittels eines grossen Überschusses an Eisenchlorid verhältnismässig die beste Ausbeute gibt. Da die Flüssigkeitsmengen hierbei sehr gross werden, kann man nur von geringen Mengen Phenoxazin ausgehen, und es empfiehlt sich am besten das nachstehend beschriebene Verfahren:

0,5 g Phenoxazin wird in einem Zweiliterkolben in 150 ccm Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen mit ungefähr 100 ccm einer wässerigen Eisenchloridlösung 1 : 1 und 15—20 ccm verdünnter Salzsäure unter Kühlung versetzt. Die ursprünglich farblose Lösung färbt sich durch Bildung des Phenazoxoniumsalzes sofort violettrot; sie wird sodann mit Wasser auf etwa 1½ l verdünnt, wodurch die Farbe durch grau in grünlich übergeht und, da auch bei längerem Stehen in der Kälte keine Nüancenveränderung mehr zu bemerken war, kurze Zeit gekocht, bis sie, abgesehen von dem entstandenen grünlichblauen Niederschlag, eine rotbraune Farbe angenommen hat.

Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag, von dem noch weiter unten die Rede sein wird, abgesaugt, und mit kaltem Wasser vorsichtig so lange gewaschen, bis er sich eben mit blauer Farbe zu lösen beginnt, was eintritt, sobald das Waschwasser weder Salz noch Säure zum Lösen mehr vorfindet.

Das Filtrat sowohl, als die Waschwasser werden nun wiederholt mit kaltem Benzol ausgeschüttelt; das goldgelb gefärbte Benzol wird zum Schluss mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und nunmehr zur Trockene abdestilliert. Den Rückstand nimmt man in siedendem Alkohol auf und schüttet die goldgelbe Lösung in ca. 300 ccm kochendes Wasser, verjagt den Alkohol durch Kochen, filtriert vom hierbei entstehenden geringen Niederschlag von Verunreinigungen durch ein Faltenfilter ab und lässt ruhig erkalten. Das Phenazoxon krystallisiert nach dem Erkalten in feinen gelben Nädelchen oder Blättchen mit Metallglanz aus.

Es lohnt sich nicht, die noch stark orangegelb gefärbte wässerige Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Benzol u. s. f. noch auf Phenazoxon zu verarbeiten, da sie, trotz ihrer intensiven Färbung nur noch Spuren enthält. Dagegen ist dem abfiltrierten Niederschlag noch Phenazoxon beigemengt; man zieht ihn daher unter ganz schwachem Erwärmen — bei stärkerem Erhitzen geht auch vom blauen Nebenprodukt in Lösung — mit Benzol aus; doch empfiehlt es sich, diese Lösung, da sie viel weniger rein ist, als die Hauptmenge, für sich durch Kochen mit Tierkohle und weitere Verarbeitung wie oben zu reinigen.

Man erhält so noch 0,05—0,1 g Substanz, während die Hauptmenge etwa 0,2 g beträgt.

Das Phenoxazon bildet, aus Benzol umkrystallisiert, ganz kleine, aus heissem Wasser, feine Nadeln oder Blättchen von orangegelber Farbe mit grünlichem Metallglanz, deren Schmelzpunkt bei 216—217° liegt. Es ist in verdünnten Säuren oder Alkalien nicht mehr als in kaltem Wasser, d. h. so gut wie unlöslich, dagegen ziemlich gut in heissem Wasser, leicht in Benzol und etwas weniger leicht in Alkohol, mit orangeroter Farbe.

Suspendiert man eine Probe in Kalilauge und überschichtet mit Benzol, so wird beim Schütteln an der Luft die orangerot gefärbte Benzollösung bald rot mit intensiver Fluorescenz, indem der Körper zum Oxyphenazoxon (Resorufin) oxydiert wird.

Die grosse Ähnlichkeit des Körpers mit dem Aposafranon und Phenazothion soll bei letzterem insbesondere in Bezug auf die Schwefelsäurereaktion besprochen werden.

Die Analysen des bei 110° getrockneten Produkts ergaben folgende Resultate:

1. 0,1248 g Substanz lieferte
   0,0434 g H_2O und 0,3342 g CO_2
2. 0,1179 g Substanz lieferte
   7,84 ccm N bei 22° C und 739,5 mm

Berechnet für $C_{12}H_7NO_2$:	Gefunden:
H = 3,55 %	H = 3,89 %
C = 73,09 %	C = 73,03 %
N = 7,11 %	N = 7,34 %

Nebenprodukt: Resorufin.

Der abfiltrierte und mit Benzol behandelte Niederschlag (s. o.) löst sich in kaltem Wasser mit schön tiefblauer Farbe, wird aber durch Salze oder Säuren leicht ausgefällt. Beim Kochen wird die blaue wässerige Lösung orangerot, und durch einen Tropfen Natronlauge, Ammoniak, selbst Ammonkarbonat nimmt die Flüssigkeit eine rosenrote Färbung und zu gleicher Zeit intensiv ziegelrote Fluorescenz an. Daher wurde der ganze Niederschlag nach dem Trocknen bei 100°, wobei er sich teilweise oxydiert (was man daran erkennt, dass er sich nimmer glatt in Wasser löst), in Wasser suspendiert und mit einigen ccm Ammoniak erwärmt. Die rote fluorescierende Lösung wurde von geringen Verunreinigungen abfiltriert und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich ein gelber krystallinischer Niederschlag ausschied, der aus Eisessig umkrystallisiert

wurde. Seine Lösung in Natronlauge geht von rot mit Leichtigkeit beim Erwärmen in blau ohne Fluorescenz über (welche Farbe erst beim längeren Kochen der alkalischen Lösung zerstört wird): das Resorufin wird zu Resazurin oxydiert.

Es zeigte sich nun, dass der Körper in allen seinen Eigenschaften mit dem Resorufin identisch ist, das nach den Angaben von Nietzki[1]) hergestellt worden war. Auch dieses ging beim Erwärmen mit Kalilauge quantitativ in Resazurin über, eine Reaktion, die jedoch beim Erwärmen mit Natriumkarbonat nicht eintritt.

Somit war das blaue Nebenprodukt nichts anderes, als jene „chinhydronartige Verbindung gleicher Moleküle Hydroresorufin und Resornfin", die schon von Weselsky[2]), später von Nietzki[1]) beobachtet und beschrieben worden war. Die Eigenschaften des blauen Körpers sind in der Tat dieselben, wie sie von jenem Chinhydron in der Literatur angegeben sind.

Untersuchung des Phenazothions.

Die Analysen der aus Alkohol umkrystallisierten und bei 110° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

1. 0,0916 g Substanz ergab
   0,0319 g H_2O und 0,2251 g CO_2
2. 0,1087 g Substanz ergab
   0,0397 g H_2O und 0,2675 g CO_2
3. 0,2052 g Substanz ergab
   11,6 ccm N bei 21° C und 740 mm

Berechnet für $C_{12}H_7ONS$:	Gefunden:
C = 67,60 %	C = 67,02 %; 67,11 %
H = 3,29 %	H = 3,90 %; 4,10 %
N = 6,57 %	N = 6,27 %

[1]) B. 22, 3033.

[2]) Ann. 162, 273.

Eigenschaften des

	Aposafranon	Phenazothion	Phenazoxon
Aussehen	dunkelrotbraune Körner mit grünem Metallglanz	dunkelchokolade braune Blättchen	orangerote Blättchen oder Nadeln mit grünlichem Metallglanz
Schmelzpunkt	248—249°	165—166°	216—217°
Löslichkeit	Leichtlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol), schwerlöslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkalien		
Verhalten gegen conc. H_2SO_4	in dünner Schichte grün, in dicker purpurrot durchscheinend	in dünner Schichte rosa, in dicker grün	in dünnerSchichte rotstichig, in dicker schmutzig grün
mit dem gleichen Volum H_2O verdünnt	gleichbleibend	umgekehrt in dünner Schichte grün, in dicker rosa	durch rotbraun in gelb übergehend
bei weiterem Verdünnen	orangerot	dunkelrot	
beim Neutralisieren	fuchsinrot	fuchsinrot	gleichbleibend

Das grüne **Nebenprodukt,** welches Herr Dr. Kehrmann bei der Herstellung des Phenazothions erhalten und mir ebenfalls zur Verfügung stellte, wurde in Wasser gelöst und alkalisch gemacht, wodurch die bisher grüngefärbte Flüssigkeit in Rot überging. Die färbende Substanz geht vollständig in Benzol über; demnach ist es nicht Thionol, das dem Resorufin entspräche. Der nach dem Verjagen des Benzols zurückbleibende rotviolette Körper löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen in grün übergeht und schliesslich wieder den

ursprünglichen grünen Körper fallen lässt. Demnach ist oder enthält er auch kein Thiodiphenylamin oder Phenazothion.

Kondensationsversuche zum Monoamidophenoxazin.

Versuch I.

1 Molekül salzsaures Diamidophenol und 1 Molekül Brenzkatechin wurden mit wenig Wasser, bis eben ein dicker Brei entstanden war, drei Stunden im kohlensäuregefüllten Rohr unter Druck auf 150° erhitzt. Es war schon starke Dunkelfärbung, aber keine Reaktion eingetreten.

Versuch II.

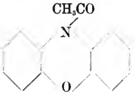
5 g trockenes salzsaures Diamidophenol wurde mit der doppelten theoretischen Menge Brenzkatechin (1 Molekül als Lösungsmittel) ebenso vier Stunden auf 150° erhitzt. Da hierbei, sowie bei sechsstündigem Erhitzen bei 210° keine Reaktion eingetreten war, wurde acht Stunden bei 250—260° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre war starker Chlorwasserstoffgeruch zu bemerken; ferner hatten sich Salmiakkrystalle gebildet. Der Rest war total verkohlt.

Versuch III.

Ein Gemisch gleicher Art wurde unter denselben Bedingungen nur eine Stunde auf 250—260° erhitzt, um die Verkohlung zu vermeiden. Es trat jedoch keine Reaktion ein.

Also tritt statt der gewünschten Kondensation, sobald die Körper in Reaktion treten, weitgehende Zersetzung ein.

Acetylphenoxazin.



10 g Phenoxazin wird in einem Rundkölbchen mit ungefähr 25 ccm Essigsäureanhydrit 2—3 Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Das Phenoxazin löst sich klar auf, und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit kaltem Essigsäureanhydrit gewaschen wird. Das Filtrat wird solange eingeengt und ebenso behandelt, als sich Krystalle abscheiden; das Produkt ist bedeutend leichter löslich in Essigsäureanhydrit, als das Acetylthiodiphenylamin, sein Analogon in der Schwefelreihe.

Das Acetylphenoxazin bildet schöne weisse Nadeln, die bei ca. 142° schmelzen. Es ist in heissem Wasser etwas, in kaltem fast gar nicht löslich; dagegen ziemlich löslich in Alkohol.

Die alkoholische Lösung gibt sogar in der Wärme mit Eisenchlorid keine Reaktion, während bei der Muttersubstanz die Lösung sofort blaugrün wird, was auf die Entstehung des Phenazoxoniumchlorids hindeutet.

Es löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure beim Schütteln viel langsamer, als das Phenoxazin selber mit violettstichig roter Farbe, welche beim Verdünnen gleichbleibt; fast momentan jedoch geschieht dies (und somit die Verseifung) beim Erwärmen.

Die Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,1654 g Substanz ergab
9,5 ccm N bei 18° C und 730 mm

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$:	Gefunden:
N = 6,22 %	N = 6,37 %.

Nitrierung des Acetylphenoxazins.

5 g Acetylphenoxazin wird unter Erwärmen in ca. 30 bis 40 ccm Eisessig gelöst, und die Lösung in Eis gekühlt. Hierauf lässt man in diese Lösung eine Mischung von 6 ccm konzentrierter Salpetersäure und 8 ccm Eisessig ziemlich

rasch unter kräftigem Umschütteln einfliessen, wobei man vermeiden muss, dass das Gemisch an der Gefässwandung herabläuft, da es hierbei, wie man am sofortigen intensiven Rotwerden der Lösung an den betreffenden Stellen ersieht, verseifend und oxydierend einwirkt. Die stark orange gefärbte, klare Lösung wird etwa zwei Tage ruhig in Eis stehen gelassen, und die nach Verlauf dieser Zeit ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und erst mit 50%igem Eisessig, dann mit Wasser gewaschen.

Das stark orangerot gefärbte Filtrat nebst den Waschwassern wird allmählich mit viel Wasser versetzt, wodurch das noch in Lösung befindliche nitrierte Produkt in Flocken ausfällt, die nach einigen Stunden krystallinisch geworden sind, und die man nun absaugt und mit Wasser wäscht.

Das Filtrat hiervon, aus dem bei weiterem Verdünnen mit Wasser nichts mehr ausfällt, das jedoch orangegelb gefärbt ist, stark bitter schmeckt, Wolle braungelb anfärbt und mit Natronlauge eine chokoladebraune Färbung gibt, wurde mit viel Chloroform ausgeschüttelt, in das der Körper mit goldgelber Farbe übergeht. Beim Abdestillieren des Chloroforms zersetzt sich der Körper unter Abspaltung von Essigsäure; übrigens war der Rückstand so gering, dass auf seine weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

Die Ausbeute an Nitrokörper beträgt im ganzen etwa 6,7 g; die Theorie verlangt für Acetyldinitrophenoxazin ca. 7 g.

Die Krystalle bestanden aus einem Gemisch von kleinen hellbraunen Nädelchen und roten Blättchen. Um nun festzustellen, ob sie (oder wenigstens ein Teil davon) schon verseift waren, wurden folgende Proben angestellt:

1. Eine Probe des Gemisches wurde verseift. War nun das eine das Acetylderivat des andern, so mussten beim nachherigen Umkrystallisieren nur einerlei Krystalle resultieren. Zu diesem Behufe wurde eine Probe zerrieben, in Alkohol suspendiert und mit einigen Tropfen Natronlauge erwärmt. Sobald alles mit grünblauer Farbe in Lösung gegangen war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure an-

gesäuert und der rotgelb ausfallende Nitrokörper nach dem Absaugen aus Eisessig umkrystallisiert. Beim Erkalten krystallisierten daraus lange äusserst feine rote Nadeln mit Metallglanz aus; bei weiterem Einengen des Eisessigs kamen jedoch dunkelrote Tafeln zum Vorschein, die, wie die ursprünglichen, an der Luft verwitterten und undurchsichtig ziegelrot wurden.

Danach waren diese Blättchen oder Tafeln schon verseift, die Nädelchen Acetylderivate der erhaltenen Nadelrosetten gewesen.

2. Um dies ganz sicher zu stellen, wurde eine Probe der verwitterten Blättchen mechanisch aus dem Gemisch herausgesucht. Sie lösten sich in Natronlauge mit indigoblauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv hellroter Farbe und zeigten keinen festen Schmelzpunkt. Da nach der Verseifung auf dem üblichen Wege die Eigenschaften dieselben geblieben waren, war der Körper schon verseift gewesen.

3. Ebenso wurde eine Portion der Nädelchen untersucht. Vor der Verseifung zeigten sie den scharfen Schmelzpunkt 192°, geringe Färbung nach dem Zerreiben und waren ziemlich leicht löslich in Eisessig; nach der Verseifung begannen sie sich bei 223° zu zersetzen, waren zerrieben intensiv rot gefärbt und schwer löslich in heissem Eisessig. Somit war dieser Körper sicher ein Acetylderivat gewesen.

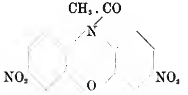
Für die Trennung hat man nun zwei Wege, die beide begangen wurden:

1. Man verseift erst das Gemisch und trennt durch Umkrystallisieren aus Eisessig, worin die Blättchen leichter löslich sind, als die Nadeln.

2. Man trennt das Gemisch durch Umkrystallisieren aus Benzol, worin das Acetylderivat leichter löslich ist, als der andere Körper und verseift hierauf das erstere vor der weiteren Verarbeitung.

Analog wird das nachträglich durch Wasser gefällte Produkt, das, wie sich zeigte, ebenfalls aus diesen zwei Körpern besteht, behandelt.

Acetyldinitrophenoxazin.



Dasselbe wurde nach der zweiten Trennungsmethode durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol rein erhalten. Nach dem Erkalten des Benzols fallen zunächst metallglänzend flimmernde, rote Blättchen aus. Aus dem stark eingeengten Filtrat davon kommt nach dem Erkalten das Acetyldinitrophenoxazin in halbkugelförmig gruppierten Warzen von kleinen Nadeln heraus, die nach dem Absaugen nochmals aus Benzol umkrystallisiert wurden.

Durch Acetylieren des Nitrokörpers selbst mittels Kochen mit Essigsäureanhydrit wird die Substanz zum Teil verschmiert.

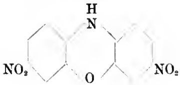
Die Färbung der zerriebenen Substanz, deren Schmelzpunkt bei 192° liegt, ist ebenso wie die der Lösung, im Vergleich zum verseiften Produkt, gering. Sie löst sich in Natronlauge mit smaragdgrüner Farbe und zwar schwerer, als das Dinitrophenoxazin selbst; die Schwefelsäurereaktion dieses Körpers tritt sofort schon in der Kälte ein.

Die Stickstoffbestimmung, zu der die Substanz bei 100° getrocknet worden war, ergab folgendes:

0,1222 g Substanz lieferte
15 ccm N bei 21° C und 729 mm

Berechnet auf $C_{14}H_9N_3O_6$:	Gefunden:
N = 13,33 %	N = 13,41 %.

Dinitrophenoxazin.



Dieser Körper wurde auf dem ersten Trennungswege aus dem bei der Nitrierung erhaltenen Gemisch isoliert. Hierzu wurde dasselbe fein zerrieben und in Portionen von 1 g in 80 ccm Alkohol in einem 300 ccm Kölbchen suspendiert, hierzu nach und nach unter Erwärmen und fortwährendem Umschütteln etwa 5 ccm verdünnte Natronlauge und soviel Wasser successive zugesetzt, bis die Flüssigkeitsmenge etwa 150 ccm beträgt. Die Temperatur darf hierbei nicht über 70—80° steigen, da die Natronlauge sonst verschmierend einwirkt, und das nach dem Neutralisieren ausfallende Produkt braunrot gefärbt ist. Sobald alles mit grünblauer Farbe in Lösung gegangen ist, setzt man verdünnte Schwefelsäure bis zum Farbenumschlag in Rot zu, wobei das nunmehr verseifte Gemisch in Flocken sich ausscheidet. Man verdünnt mit genügend viel Wasser und saugt das Produkt, sobald es krystallinisch geworden ist, ab. Nunmehr löst man es in der eben genügenden Menge heissen Eisessigs und lässt ruhig erkalten. Während nun der andere Körper gelöst bleibt, krystallisiert beim Erkalten der Dinitrokörper in langen, sehr feinen, zentrisch gruppierten Nadeln mit grünlichem Metallglanz aus.

Bei 226° beginnt eine Zersetzung sichtbar zu werden, ohne dass der Körper einen scharfen Schmelzpunkt besitzt; übrigens war, wie eine Analyse ergab, eine Portion zum Teil schon zersetzt, die eine Zeit lang bei 160° erhitzt worden war; sie ergab nämlich

55,67 % C, berechnet 52,75 %
4,85 % H, „ 2,59 %.

Der Körper ist in kaltem, wie heissem Alkohol sehr schwer löslich, leichter in einem Gemisch von Alkohol und Benzol, woraus er beim Verjagen des Benzols auskrystallisiert. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten heisser Eisessig, der verhältnismässig ziemlich viel löst, während beim Erkalten fast alles auskrystallisiert. Die Lösungsfarbe ist in all diesen Lösungsmitteln rotgelb.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper im ersten Augenblick schön grün, aber schon durch die Wasseranziehung der Schwefelsäure aus der Luft, schneller beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in braun und rot über, was beim starken Verdünnen gleichbleibt.

Mit alkoholischer Natronlauge bildet die Substanz das unbeständige **Natriumsalz**, welches zunächst mit smaragdgrüner Farbe gelöst bleibt. Beim Zusatz von Wasser wird die Farbe mehr blaustichig, und es fällt schliesslich das Natriumsalz in metallisch glitzernden Nädelchen aus, die beim Erhitzen mit Wasser blau gelöst werden, aber so leicht dissociiert werden, dass eine Natriumbestimmung nicht möglich war.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Dinitrophenoxazins ergaben folgende Resultate:

1. 0,1064 g Substanz lieferte
   0,0282 g H_2O und 0,2038 g CO_2
2. 0,1562 g Substanz lieferte
   21,8 ccm N bei 18,5° C und 719 mm

Berechnet für $C_{12}H_7N_3O_5$:	Gefunden:
C = 52,75 %	C = 52,24 %
H = 2,59 %	H = 2,97 %
N = 15,38 %	N = 15,21 %.

Diamidophenoxazin.

(Zinndoppelsalz.)

12 g Zinnchlorür, d. h. etwas mehr als die berechnete Menge, wird in einem Gemisch von 10 ccm konzentrierter

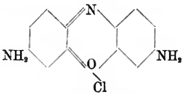
und 10 ccm verdünnter Salzsäure gelöst. In dieser Lösung, die mit 60—70 ccm Alkohol verdünnt worden ist, werden 2 g feinzerriebenes Dinitrophenoxazin suspendiert, und das Ganze auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist, und die vorher intensiv rotbraune Flüssigkeit nur mehr schwach gefärbt erscheint. Nach Zusatz von 20—30 ccm verdünnter Salzsäure, wird der Alkohol durch Kochen vollständig verjagt. Wenn kein Alkohol mehr vorhanden ist, lässt man erkalten, wobei sich der grösste Teil des Diamidokörpers als Zinndoppelsalz ausscheidet. Man saugt ab, wäscht den Niederschlag mit konzentrierter Salzsäure und dampft, um den Rest des Amidokörpers zu erhalten, stark ein, worauf er dann beim Erkalten vollends auskrystallisiert.

Das Salz bildet farblose Nadeln, die in konzentrierter Salzsäure unlöslich, in Wasser sehr leicht löslich sind. Es ist in trockenem Zustand ziemlich beständig, in wässeriger Lösung oxydiert es sich sehr schnell an der Luft, indem dieselbe eine violette Farbe mit äusserst intensiver roter Fluorescenz annimmt.

Da der Amidokörper selbst kein Interesse besitzt, wurde das Zinndoppelsalz sofort auf den Farbstoff weiterverarbeitet.

Diamidophenazoxoniumsalze.

z. B. Chlorid



Das gesamte, so erhaltene Zinndoppelsalz wird in etwa ½ l Wasser gelöst, und das Zinn daraus in der Wärme durch Schwefelwasserstoff gefällt. Man filtriert vom Schwefelzinn ab, das sich an der Luft grün oder blau färbt, wäscht gut aus und befreit das Filtrat durch Luftdurchsaugen vom Schwefelwasserstoff.

Sodann wird der grösste Teil der Säure erst mittels Ammoniak abgestumpft, wobei die Leukobase vorübergehend in weissen Flocken ausfällt, aber beim Umschütteln wieder in Lösung geht; gegen den Schluss hin wird mit Ammonkarbonat annähernd neutralisiert, sodann auf ca. 70° erhitzt und nunmehr Luft durchgeleitet, wobei man von Zeit zu Zeit wieder erhitzt, damit die zunächst sich ausscheidenden metallglänzenden, verschlungenen Chinhydronnadeln wieder, und zwar mit violetter Farbe, gelöst werden. Nach 6—8stündigem Luftdurchleiten ist der Ton der Flüssigkeitsfarbe mehr rot geworden: man macht, falls es nötig ist, eben schwach salzsauer, erhitzt nochmals zum Sieden, versetzt die jetzt durch die Waschwasser vom Schwefelzinn etwa $^3/_4$—1 l betragende Flüssigkeit mit ca. 30 ccm heisser, filtrierter, konzentrierter Kochsalzlösung und lässt ruhig erkalten. Zur Reinigung werden die ausgeschiedenen Krystalle in der eben reichenden Menge heissen Wassers gelöst, filtriert und nach Zusatz von etwas Salzsäure ruhig stehen gelassen: man erhält so das Chlorid des Farbstoffs in langen, feinen, oft unter einander verschlungenen, bald grün-, bald bronzeglänzenden Nadeln.

Aus den Filtraten davon lässt sich mit Vorteil mittels Natriumnitratzusatz das noch schwerer lösliche Nitrat gewinnen, das in langen, feinen, bronzeglänzenden Nädelchen krystallisiert; dieselben gehen bei längerem Stehen in der Lauge zum Teil in kleinere kompaktere Krystalle über. Da das zweisäurige Salz leichter löslich ist, als das einsäurige, empfiehlt es sich, den Überschuss an Salzsäure in der Lösung erst durch Ammoniak zu neutralisieren, von dem man so lange zusetzt, bis die intensive Fluorescenz des einsäurigen Salzes erscheint. Auch das Sulfat ist schwer löslich, während das Karbonat viel leichter in Wasser löslich ist.

Die Lösungsfarbe der Salze ist in verdünnter kalter Lösung rotstichig violett; durch Erwärmen, sowie in konzentrierten Lösungen geht die Nüance fast bis fuchsinrot; in allen Fällen fluorescieren die Lösungen intensiv rot. Durch Zusatz

von Säuren wird die Fluorescenz vermindert. Sie ist besonders stark in alkoholischer Lösung, wobei übrigens die Nüance des Farbstoffs mehr nach Blau hin verschoben wird. Die geringsten Spuren, die die Lösung nicht mehr zu färben vermögen, lassen sie noch stark fluorescieren. Natronlauge fällt die Farbbase in rotbraunen Flocken, die sich in Benzol mit gelber Farbe lösen. Der Farbstoff färbt, wie auch die später zu besprechenden Tri- und Tetramidofarbstoffe, Filtrierpapier. Auf tannierte Baumwolle zieht er mit heller blauvioletter Farbe.

Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit veilchenblauer Farbe, ohne Fluorescenz, die beim Verdünnen fuchsinrot, ohne zu fluorescieren, wird; erst bei sehr starker Verdünnung oder beim Neutralisieren mit Ammonkarbonat wird die Nüance mehr violett, und es tritt die intensive rote Fluorescenz auf.

Durch Schwefelwasserstoff wird der Farbstoff ziemlich leicht wieder zum Leukokörper reduziert.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck schien wohl etwas Resorufin zu entstehen; doch wird der weitaus grösste Teil weiter verändert.

Beim Diazotieren mit der für eine Amidogruppe berechneten Menge Natriumnitrit und Verkochen der gelbroten Lösung erhält man eine rote fluorescierende Lösung, aus der durch Natriumkarbonat die Base ausfiel. Da diese aber sehr stark verunreinigt war, konnte sie nicht einwandsfrei mit Resorufamin identifiziert werden.

Verkocht man die Diazolösung mit Alkohol, so erhält man eine rotgelbe, schwach fluorescierende Lösung, die mit Anilin einen blaugrünen Farbstoff liefert. Den Eigenschaften nach zu urteilen, ist dies der **Monoamidofarbstoff**; er konnte jedoch, wegen Mangel an Ausgangsmaterial, nicht näher untersucht werden.

Eine bei 100° getrocknete abgewogene Menge des Chlorids wurde in das Bichromat verwandelt und im Filtrat davon das Chlor bestimmt.

Diese Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,6759 g Substanz lieferte 0,3736 g AgCl

Berechnet für $C_{13}H_{10}ON_3Cl \cdot H_2O$:	Gefunden:
Cl = 13,37 %	Cl = 13,68 %.

Da die Theorie für das nicht Krystallwasser enthaltende Chlorid 14,34 % Cl verlangt, ist anzunehmen, dass der Körper, wie dies übrigens bei ähnlichen Substanzen zuweilen der Fall ist, Krystallwasser enthält.

Bichromat.

Die warme Lösung des Chlorids in Wasser, der man zur Verhütung der Dissociation einen Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, wird mit einer ziemlich konzentrierten Natriumbichromatlösung im Überschuss versetzt, wodurch das violettbraune Bichromat des Farbstoffs in Flocken ausfällt, die nach dem Abkühlen in bronzeglänzende Nädelchen übergehen; man saugt ab und wäscht mit Wasser, worin das Bichromat ein wenig, wie selbst in der bichromathaltigen Lauge, violett mit roter Fluorescenz löslich ist. Es zeigt zerrieben grünlichen Metallglanz und wurde zu den Analysen bei 115° getrocknet.

Dieselben ergaben folgende Resultate:

1. 0,1586 g Substanz lieferte
   0,0508 g H_2O, 0,2636 g CO_2 und 0,0371 g Cr_2O_3
2. 0,1490 g Substanz lieferte
   0,0446 g H_2O, 0,2472 g CO_2 und 0,0350 g Cr_2O_3
3. 0,1339 g Substanz lieferte
   15,8 ccm N bei 21° C und 729 mm

Berechnet für $(C_{13}H_{10}ON_3)_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
C = 45,00 %	C = 45,33 %; 45,24 %
H = 3,13 %	H = 3,59 %; 3,36 %
N = 13,12 %	N = 12,90 %
Cr_2O_3 = 23,75 %	Cr_2O_3 = 23,49 %; 23,29 %

Platindoppelsalz.

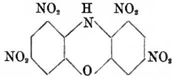
Eine warme Lösung des Chlorids wurde unter Umschütteln tropfenweis mit einem geringen Überschuss einer ziemlich verdünnten Platinchloridlösung versetzt. Das Salz fällt in grünlich metallglänzenden Nädelchen aus und ist in Wasser, selbst in platinchloridhaltigem, ein wenig mit eosinroter, stark fluorescierender Farbe löslich. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bei 110—120° getrocknet nnd im Porzellantiegel verascht.

Hierbei ergab sich folgendes Resultat:

0,2822 g Substanz lieferte 0,0664 g Pt.

Berechnet für $(C_{12}H_{10}ON_3)_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt = 23,44 %	Pt = 23,53 %.

Tetranitrophenoxazin.



Wenn man dasselbe mittels Benzol von dem Acetyldinitrophenoxazin trennt, worin das erstere schwerer löslich ist, als das letztere, so scheidet es sich in der Regel beim Erkalten des Benzols in kleinen karminroten, goldglänzenden Blättchen aus; seltener erhält man es in Form von Nadeln, deren Farbe etwas dunkler rot ist, und die beim Liegen an der Luft verwittern, demnach Krystallbenzol enthalten.

Ein anderer Teil wurde nach Verseifung des Gemischs von Acetyldinitrophenoxazin und Tetranitrophenoxazin beim Einengen der Eisessiglaugen, aus denen das Dinitrophenoxazin erhalten worden war, gewonnen. Da diese Krystalle

im Gegensatz zu denen der obigen Darstellung noch ein in Benzol mit zitronengelber Farbe und stark grüngelber Fluorescenz leicht lösliches Nebenprodukt enthalten, wurden sie davon erst durch wiederholtes Ausziehen mit Benzol in der Hitze und Abdekantieren durch ein Filter nach dem Erkalten befreit, und durch Umkrystallisieren aus Benzol vollends gereinigt.

Das Nebenprodukt krystallisierte nach dem Einengen der Benzolextrakte in dunkelgefärbten Körnern aus, konnte jedoch, da es nur in ganz geringen Mengen vorhanden war, nicht weiter untersucht werden.

In heissem Eisessig ist der Tetranitrokörper verhältnismässig ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol, noch schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus Eisessig erhält man ihn als Gemisch von Krystallen mit oder ohne Eisessig in rhombisch umgrenzten hellroten Tafeln oder dunkelbraunroten metallglänzenden Spiessen; erstere verlieren beim Liegen an der Luft ihren Krystalleisessig und werden undurchsichtig ziegelrot, wie übrigens auch beiderlei Krystalle beim Zerreiben aussehen. Die Lösungsfarbe ist rotgelb. Sie begannen bei 210° dunkel zu werden, um bei etwas höherer Temperatur zu erweichen.

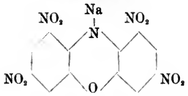
Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen gleichbleibt.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Körpers ergaben folgende Resultate:

1. 0,1456 g Substanz lieferte
   0,0223 g H_2O und 0,2143 g CO_2
2. 0,1490 g Substanz lieferte
   26,2 ccm N bei 21° C und 713 mm (red.)

Berechnet für $C_{12}N_5H_5O_9$:	Gefunden:
C = 39,67 %	C = 40,14 %
H = 1,38 %	H = 1,71 %
N = 19,28 %	N = 19,16 %

Natriumsalz.



1 g Tetranitrophenoxazin wurde in ca. 80 ccm Alkohol suspendiert, in der Wärme mit einigen ccm Natronlauge versetzt, wodurch eine rein indigoblaue Lösung entsteht, und diese mit etwa 250 ccm Wasser in der Hitze verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in langen, grünen, messingglänzenden Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt, auf einen Thonteller abgepresst und über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Salz wird beim Erhitzen mit Wasser zersetzt: trotzdem die Flüssigkeit noch ein wenig blau gefärbt ist, erscheint der grösste Teil des roten Nitroprodukts wieder und zwar in Form von Skeletten der Natriumsalzkrystalle.

Eine abgewogene Menge des trockenen Salzes wurde durch Salzsäure zersetzt, und im Filtrat das Natrium als Chlornatrium bestimmt:

0,2026 g Substanz lieferte 0,0330 g NaCl

Berechnet für $C_{12}H_4N_5O_9Na$:	Gefunden:
Na = 5,97 %	Na = 6,40 %.

Der etwas zu hohe Natriumgehalt erklärt sich dadurch, dass die Substanz nicht gewaschen werden konnte.

Anmerkung: Bei dieser Gelegenheit soll nicht unerwähnt bleiben, dass aus den letzten Eisessiglaugen, aus denen der Tetranitrokörper gewonnen worden war, beim Verdünnen mit viel Wasser ein Produkt in sehr geringer Menge ausfiel, das durch Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und durch Luft oxydiert, eine Substanz lieferte, deren sämtliche Eigenschaften (mit Ammonkarbonat ein braunroter Niederschlag, der in Wasser und Alkalien unlöslich, in Säuren intensiv rot mit gelbem Stich und gelber Fluorescenz löslich; in konzentrierter Schwefelsäure violett, beim Verdünnen gelbrot) auf Resorufamin hindeuteten.

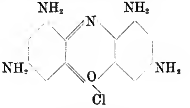
Tetramidophenoxazin.

Circa 2 g Tetranitrophenoxazin wurden fein zerrieben und in etwa 60 ccm Alkohol suspendiert. Hierauf wurde zum Kochen erhitzt, und eine Lösung von etwa 20 g Zinnchlorür (d. h. etwas mehr als die berechnete Menge) in 20 ccm konzentrierter und 40 ccm verdünnter Salzsäure zugesetzt und weiter erwärmt. Die Flüssigkeit entfärbt sich, das salzsaure Salz des Tetramidophenoxazins scheidet sich in glänzenden farblosen Nädelchen aus, und sobald sich am Boden des Gefässes keine roten Körnchen mehr niedersetzen, kühlt man ab, saugt ab und wäscht mit verdünnter Salzsäure.

Der Körper ist in Alkohol, wie in Salzsäure wenig löslich, leicht dagegen in Wasser; diese Lösung oxydiert sich äusserst lebhaft an der Luft.

Aus den Filtraten krystallisiert nach Verjagen des Alkohols sowohl, wie nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure, nur noch sehr wenig in Form von farblosen, sehr feinen und langen Nadeln aus.

Tetramidophenazoxoniumchlorid.



Das salzsaure Tetramidophenoxazin wird in Wasser gelöst, wobei es sofort durch Oxydation eine violette Farbe ohne Fluorescenz annimmt, durch Schwefelwasserstoff von etwa mechanisch noch anhängendem Zinn befreit, filtriert, und der Schwefelwasserstoff durch Luftdurchsaugen entfernt. Hierbei wird der entstandene Farbstoff nicht, wie beim Diamidokörper, durch den Schwefelwasserstoff wieder reduziert, d. h. die Lösung wird nicht entfärbt. Sodann wird

mit Ammonkarbonat annähernd neutralisiert und durch Luft oxydiert: die Lösung wird erst violett, offenbar wiederum durch Entstehen des Chinhydrons, sodann rot und nach und nach schwächer gefärbt, indem gleichzeitig das Karbonat oder Chlorid des Farbstoffs, je nach dem Grade der Neutralisierung, ausfällt, wodurch das Ende der Oxydation, die hierbei viel rascher, als beim Dinitrokörper vor sich geht, angekündigt ist. War die Lösung zu verdünnt, so ist die Oxydation beendet, sobald die Flüssigkeit eine rote Farbe angenommen hat.

Im ersteren Falle säuert man notwendigenfalls mit Salzsäure schwach an, erhitzt, bis eben alles gelöst ist, und lässt ruhig erkalten: nach dem Erkalten scheidet sich ein schwarzgrünes Pulver von zum Teil metallglänzenden Kryställchen aus. Im letzteren Falle erhitzt man die Lösung (wodurch ihre Farbe mehr ins Violette geht), setzt etwas filtrierte Kochsalzlösung zu und lässt erkalten. Man erhält ein ähnliches Krystallpulver. Die so erhaltenen Krystalle, die vielleicht, da sie nicht ganz einheitlich aussahen, verschiedensäurige Salze waren, wurden aus möglichst wenig heissem Wasser noch einmal umkrystallisiert, woraus sie sich beim langsamen Erkalten zum Teil als feines Pulver, zum Teil als deutliche Krystalle mit grünlichem Metallglanz, der besonders beim Zerreiben hervortritt, abscheiden. Dieselben wurden, da sie dieselbe Schwefelsäurereaktion zeigten, abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und bei 110° zur Analyse getrocknet.

Die Salze zeigen in ihren wässerigen Lösungen keine Spur von Fluorescenz; die Farbe jedoch gleicht der des Diamidofarbstoffs: sie ist violett, in konzentrierter, saurer oder heisser verdünnter Lösung mehr rot; durch Zusatz von Alkohol geht der Ton in blaurot über.

Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist bräunlich blutrot und wird bei mässigem Verdünnen bei durchfallendem Licht in dünnen Schichten dunkel olivengrün, in dickeren purpurrot; hierbei tritt gleichzeitig starke, dunkelrote Fluorescenz auf. Bei weiterem Verdünnen ver-

schwindet die Fluorescenz, und die Lösung bleibt ziemlich lang fuchsinrot; erst bei sehr starker Verdünnung oder beim Neutralisieren mittels Ammonkarbonat wird die Farbe violett; durch Natronlauge fällt die schwarzbraune Farbbase aus.

Der Farbstoff wird durch Kochsalz viel leichter und vollständiger ausgefällt, als der Diamidofarbstoff, wodurch die beiden eventuell getrennt werden können.

Er wird, im Gegensatz zum Farbstoff mit zwei Amidogruppen, durch Schwefelwasserstoff nicht mehr reduziert.

Die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle ist bedeutend dunkler, als die des Diamidofarbstoffs, und zwar ein unreines Braunviolett.

Die Chlorbestimmung, analog wie beim Diamidofarbstoff ausgeführt, ergab folgendes Resultat:

0,3645 g Substanz lieferte 0,1867 g AgCl

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_5OCl$:	Gefunden:
Cl = 12,79 %	Cl = 12,67 %

Bichromat.

Das Bichromat wurde wie das des Diamidofarbstoffs dargestellt. Dasselbe fällt als violettes (getrocknet schwarzgrünes) Krystallpulver mit Messingglanz aus, ist in bichromathaltigem Wasser so gut wie unlöslich, in reinem Wasser wenig mit roter Farbe löslich und wurde zu den Analysen bei 110—120° getrocknet.

Dieselben ergaben folgende Resultate:

1. 0,1244 g Substanz lieferte
   0,0398 g H_2O, 0,1857 g CO_2 und 0,0265 g Cr_2O_3
2. 0,0988 g Substanz lieferte
   18 ccm N bei 22° und 726 mm

Berechnet für $(C_{13}H_{12}ON_5)_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
C = 41,14 %	C = 40,71 %
H = 3,43 %	H = 3,59 %
N = 20,00 %	N = 19,73 %.
Cr_2O_3 = 21,99 %	Cr_2O_3 = 21,30 %

Platindoppelsalz.

Dasselbe, wie das obige hergestellt, ist in platinchloridhaltigem Wasser leichter löslich, als das des Diamidofarbstoffs.

Es wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet und scheint keine einheitliche Zusammensetzung zu haben.

Berechnet für $(C_{12}H_{12}ON_5)_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt = 21,8%	Pt = 27,66%.

Andere Darstellungsmethoden des Tetranitrophenoxazins.

1. Aus 1,3-Dinitrophenoxazin.

1 g 1,3-Dinitrophenoxazin wurde fein zerrieben und in 8 ccm Eisessig suspendiert, das Ganze in Eis gekühlt und mit 1 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt. Es entsteht alsbald ein flockiger Niederschlag, der jedoch bei weiterem Stehen in Eis nach und nach in Lösung geht, während sich am Boden des Gefässes Nädelchen absetzen. Wenn der pulverige Niederschlag sich der Hauptsache nach in diese Nädelchen verwandelt hat, und ihre Menge nicht mehr zunimmt, wird abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Die Ausbeute betrug fast 1 g.

Aus Benzol umkrystallisiert, kamen wieder die charakteristischen Blättchen des Tetranitrophenoxazins heraus, die sich in alkoholischer Kalilauge tiefblau lösen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1540 g Substanz lieferte
0,0227 g H_2O und 0,2260 g CO_2

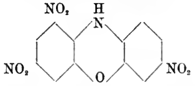
Berechnet für $C_{12}H_5O_9N_5$:	Gefunden:
C = 39,67%	C = 40,02%
H = 1,38%	H = 1,65%

2. Aus 3,6-Dinitrophenoxazin.

Ebenso wurde 1 g des oben beschriebenen Dinitrophenoxazins 3,6 nitriert; die Nitrierung geht hier nicht so rasch, wie beim unsymmetrischen Produkt, von statten. Der

entstehende Körper wurde durch Überführung in den Farbstoff und Vergleichung der Reaktionen desselben mit dem aus Tetranitrophenoxazin hergestellten, als identisch befunden.

Trinitrophenoxazin.



Da die Annahme nahe lag, dass der bei der Nitrierung des 1,3-Dinitrophenoxazins intermediär entstandene flockige Niederschlag ein Zwischen-, d. h. ein Trinitroprodukt sei, wurde derselbe isoliert und für sich näher untersucht.

Hierzu wurden 20 g Dinitrophenoxazin in 160 ccm Eisessig suspendiert, auf 0° abgekühlt und mit 50 ccm konzentrierter Salpetersäure nitriert. Sobald das braunrote Dinitroprodukt in den roten flockigen Niederschlag verwandelt war, wurde abgesaugt und mit Eisessig, dann mit Wasser zur Entfernung der Salpetersäure gewaschen. Das Filtrat gibt beim Stehen Tetranitrophenoxazin.

Da Eisessig und Benzol sich nicht gut zum Umkrystallisieren zu eignen schienen, wurde der Niederschlag zur Entfernung etwaigen, noch unveränderten Dinitrophenoxazins mit etwa 100 ccm Eisessig ausgekocht, nach dem Abkühlen abgesaugt und mit Eisessig, dann Wasser gewaschen.

Der Körper ist in Eisessig schwer, noch schwerer in Benzol löslich, und bildet ein ebenfalls blaues Natriumsalz. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit stark dunkelroter, beim Verdünnen gelbwerdender Farbe.

Zur Analyse wurde eine Probe aus Eisessig umkrystallisiert: man erhält daraus ein Gemisch von schwarzen sammtglänzenden Nadelwarzen, die schon bei niederer Temperatur rot werden, und kleinen grünglänzenden Flittern.

Beide Krystallarten unterscheiden sich nur dadurch, dass die erstere Krystalleisessig enthält.

Die Analysen der bei 100—110° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

1. 0,1355 g Substanz lieferte
   0,0282 g H_2O und 0,2292 g CO_2
2. 0,1352 g Substanz lieferte
   21,9 ccm N bei 20° C und 723 mm

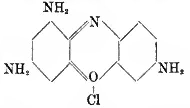
Berechnet für $C_{12}H_6N_4O_7$:	Gefunden:
C = 45,86 %	C = 46,13 %
H = 1,91 %	H = 2,33 %
N = 17,61 %	N = 17,62 %.

Die

Reduktion des Trinitrophenoxazins

mittels Zinnchlorür und Salzsäure unter denselben Versuchsbedingungen, wie beim Tetranitrokörper, ging sehr leicht von statten. Nachdem sich die erst rot gefärbte Lösung entfärbt hatte, wurde ruhig erkalten gelassen. Nach dem Erkalten waren Büschel von längeren Nadeln und Krystallwarzen herausgekommen; aus dem Filtrat davon krystallisierte nach dem Verjagen des Alkohols noch eine beträchtliche Menge von jenen Körnern aus. Eine gesonderte Oxydation von Proben der verschiedenen Krystalle ergab denselben Farbstoff.

Triamidophenazoxoniumchlorid.



Daher wurden die Krystalle des Amidoprodukts zusammen in Wasser gelöst, was nicht so leicht, wie beim Tetramidokörper von statten ging, und durch Zusatz einer

Eisenchloridlösung oxydiert. Der Farbstoff wird hierbei so gut wie quantitativ in amorphem Zustand ausgefällt. Beim Erwärmen löst er sich mit fast fuchsinroter Farbe und fällt beim Abkühlen krystallinisch aus. Er wird abgesaugt, mit Kochsalzlösung und wenig Wasser gewaschen, sodann aus der eben genügenden Menge heissen Wassers umkrystallisiert, woraus man ihn beim Erkalten als grünschwarzes Krystallpulver erhält, das, besonders beim Zerreiben, grünlichen Metallglanz zeigt.

Die Lösungsfarbe des Farbstoffs in Wasser ist kaum von der des Tetramidofarbstoffs zu unterscheiden. Die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle dagegen ist etwas rotstichiger und besonders in der Übersicht viel glänzender und klarer.

Ferner sind die beiden in ihrem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure streng verschieden: der Farbstoff löst sich in derselben mit orangegelber Farbe auf. Beim Verdünnen wird die Lösung im durchfallenden Licht fuchsinrot, in dünnen Schichten olivengrün, wobei zu gleicher Zeit starke rote Fluorescenz erscheint. Diese bleibt ziemlich lang erhalten und verschwindet erst bei starkem Verdünnen oder Neutralisieren, wobei die Farbe dann in violett umschlägt. Auch hier wird durch Natronlauge die schwarzbraune Farbbase ausgefällt.

Diazotiert man die Substanz mit einem Überschuss von Nitrit, auf eine Amidogruppe berechnet, so erhält man eine rote, in dünner Schichte grüne Lösung, welche besonders beim Verdünnen mit Alkohol, sehr starke rote Fluorescenz zeigt. Offenbar ist hierbei eine, und zwar die in 1-Stellung befindliche Amidogruppe durch Diazotierung unschädlich gemacht, ein Fall, der dem zweisäurigen Salz entspricht. Wenn man nun von Zeit zu Zeit kleine Proben der Flüssigkeit im Reagensglas mit Alkohol verkocht, kann man einen Punkt treffen, wo gerade eine Amidogruppe diazotiert ist. Man erhält dann den fluorescierenden Diamidofarbstoff; jedoch ist dieser Punkt nicht leicht zu treffen, da man mit einem Nitritüberschuss arbeiten muss, weil die berechnete Menge

nicht hinreicht, das in saurer Lösung schwerlösliche Chlorid oder Sulfat zu diazotieren, und bei einem Überschuss leicht eine weitere Gruppe diazotiert wird.

Die Chlorbestimmung der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,4322 g Substanz lieferte 0,2353 g AgCl

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_4OCl$:	Gefunden:
Cl = 13,52 %	Cl = 13,47 %

Da beim Tetramidofarbstoff, wie sich gezeigt hatte, das Molekül offenbar die Fähigkeit besitzt, mehr als $^1/_2$ Molekül Platinchlorid zu binden, wodurch die Analysenresultate für die Zusammensetzung nichts beweisen, wurde in diesem Fall, da ein ähnliches Resultat nicht unwahrscheinlich schien, von der Darstellung des Platindoppelsalzes abgesehen. Dagegen wurde das Bichromat analysiert.

Bichromat.

Das Bichromat des Farbstoffs stellt, auf die übliche Weise dargestellt, einen braunvioletten, flockigen Niederschlag vor, der beim Zerreiben grünen Metallglanz aufweist. Er ist vollständig unlöslich in chromathaltigem Wasser, auch in der Wärme; in Wasser ist er ein wenig mit violetter Farbe löslich.

Die Analysen, zu denen der Körper bei 110—120° getrocknet worden war, ergaben folgende Resultate:

1. 0,1162 g Substanz lieferte
   0,0360 g H_2O, 0,1868 g CO_2 und 0,0262 g Cr_2O_3
2. 0,1041 g Substanz lieferte
   15,8 N bei 19° C und 727 mm

Berechnet für $(C_{12}H_{11}N_4O)_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
C = 42,99 %	C = 43,84 %
H = 3,28 %	H = 3,47 %
N = 16,72 %	N = 16,70 %
Cr_2O_3 = 22,69 %	Cr_2O_3 = 22,59 %.

Lebenslauf.

Verfasser wurde am 20. April 1879 als Sohn des Kaufmanns Adolf Saager in Stuttgart geboren und ist Schweizer Bürger.

Nach Absolvierung des kgl. Realgymnasiums in Stuttgart im Jahre 1898 bezog er für 1898—1901 die Technische Hochschule in Stuttgart. Nach Ablegung des Verbandsexamens daselbst, studierte Verfasser 1901/1902 an der Universität Genf.